

427.931

Cl. Int. C03B 37/00

Nº 427.931

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: PILKINGTON BROTHERS LIMITED

RESIDENCIA: Prescot Road, ST. HELENS, Lancashire,
WA10 3TT, Inglaterra.

ENUNCIADO: UN METODO PARA LA PRODUCCION DE FIBRAS
DE VIDRIO PARA SU APLICACION EN PRODUC
TOS CEMENTOSOS.

Prioridad: Patente británica n.º 31657/73 del 3-7-73

OF.

1 Esta invención se refiere a composiciones de revestimiento para fibras de vidrio, más especialmente fibras de vidrio destinadas al uso como reforzamiento en productos de cemento. En el ambiente alcalino de un cemento Portland normal, que es debido principalmente a la presencia de cal (hidróxido cálcico), las fibras de las composiciones de vidrio generalmente existentes, como el conocidísimo vidrio E, son rápidamente atacadas y debilitadas de manera que la resistencia adicional comunicada al cemento por las fibras de vidrio se pierde rápidamente.

5 Se han ideado diversas composiciones de vidrio resistente a los álcalis que retienen su resistencia mejor en el cemento.

15 Así, en la memoria de la patente estadounidense nº 1.200.732 (National Research Development Corporation) se describe y reivindica un compuesto de fibra/producto cementoso que comprende un material reforzante fibroso distribuido en una matriz de cemento, en el que el material reforzante es fundamentalmente un vidrio que presenta por sí mismo un grado de resistencia a los álcalis tal que cuando se ensaya en forma de una fibra abrasada con 2,5" (63,5 mm) de longitud y un diámetro comprendido entre 0,4 y 1,0 x 10⁻³ pulgadas (10,1 y 25,4 mm), dicha fibra tiene una resistencia a la tracción de 100.000 psi (7031 kg/cm²) como mínimo después de un tratamiento con una solución acuosa saturada de Ca(OH)₂ a 100°C, durante 4 horas, seguido de sucesivos lavados a la temperatura ambiente con agua, después con ácido clorhídrico acuoso (1 %) durante un minuto, agua y acetona, seguido de secado, experimentando dicha fibra una reducción del diámetro no superior al 10 % durante dicho ensayo.

1 En la memoria de la patente estadounidense número
1.243.972 (N.R.D.C.) se describen y reivindican estos compues-
tos de fibras/productos cementosos en los que el vidrio contie-
ne por lo menos 65 % de SiO_2 y por lo menos 10 % de ZrO_2 en
5 peso. En la memoria de la patente estadounidense número
1.243.973 (N.R.D.C.) se describen y reivindican unas fibras
de vidrio resistentes a los álcalis, derivadas de un vidrio
que contiene, en porcentaje en peso, 65-80 % de SiO_2 , 10-20 %
de ZrO_2 y 10-20 % de un modificador de la red que es un óxido
10 de metal alcalino, un óxido de metal alcalino-térreo u óxido
de cinc, teniendo dicho vidrio una resistencia a la tracción
como la indicada anteriormente.

15 Otras clases de composiciones de vidrio para formar
fibra de vidrio resistentes a los álcalis están descritas y
reivindicadas en la memoria de nuestra patente estadouniden-
se nº 1.290.528 y en la memoria completa de nuestra solicitud
de patente estadounidense copendiente nº 51.177/71. La paten-
te nº 1.290.528 reivindica unas composiciones de vidrio pa-
ra formar fibras de vidrio que han de ser incorporadas como
20 reforzamiento a los productos de cemento, que comprende, en
porcentaje en moles:

25	SiO_2	62 % a 75 %
	ZrO_2	7 % a 11 %
	R_2O	13 % a 23 %
	$\text{R}'\text{O}$	1 % a 10 %
	Al_2O_3	0 % a 4 %
	B_2O_3	0 % a 6 %
	Fe_2O_3	0 % a 5 %
	CaF_2	0 % a 2 %
30	TiO_2	0 % a 4 %

1 donde R_2O representa Na_2O , del que pueden sustituirse hasta
2 moles por ciento por Li_2O y $R'O$ es un óxido seleccionado
entre el grupo formado por los óxidos de metales alcalino-tér-
5 reos, óxido de cinc (ZnO) y óxido manganoso (MnO), estando
constituído el resto, si hay algo, por otros constituyentes
compatibles.

En la solicitud de patente estadounidense número
51.177/71 se reivindican composiciones de vidrio para uso en
la producción de fibras de vidrio continuamente estiradas,
10 resistentes a los álcalis, que comprenden en porcentajes mo-
lares sobre la base de los óxidos:

	SiO_2	67 a 82
	ZrO_2	7 a 10
	R_2O	9 a 22,5
15	F_2	3 a 9
	Al_2O_3	0 a 5
	(calculado como $AlO_{1,5}$)	

donde $R = Na$, del que hasta 5 moles por ciento pueden ser sus-
tituidos por Li o K y el flúor se incluye en sustitución del
20 oxígeno en uno o más de los óxidos, siendo el valor máximo
del porcentaje molar representado por $SiO_2 + ZrO_2 + AlO_{1,5}$,
en una escala deslizante, dependiente del contenido de ZrO_2 ,
oscilando, cuando $F_2 = 9$ moles por ciento, entre 89 moles por
ciento cuando el contenido de ZrO_2 es de 7 moles por ciento
25 y 88 moles por ciento cuando el contenido de ZrO_2 es de 8,5
moles por ciento hasta 87 moles por ciento cuando el conteni-
do de ZrO_2 es de 10 moles por ciento, siendo reducido dicho
valor máximo en 5 moles por ciento más sobre la escala total
cuando $F_2 = 3$ moles por ciento.

30 En la memoria de la patente Sudafricana número

1 73/4476 (Owens-Corning Fiberglas Corporation) se describe otra clase de vidrios resistentes a los álcalis y fibras de vidrio fabricadas a partir de ellos, con las siguientes composiciones:

5

	<u>Porcentaje en peso</u>	<u>Porcentaje en moles</u>
SiO ₂	60 a 62	65 a 67
CaO	4 a 6	4,5 a 6,5
Na ₂ O	14 a 15	14,5 a 16
K ₂ O	2 a 3	1 a 2,5
10 ZrO ₂	10 a 11	5 a 6
TiO ₂	5,5 a 8	4,5 a 6,5

15 Aunque las fibras de vidrio resistentes a los álcalis descritas en las memorias de las patentes citadas retienen su resistencia en el cemento mucho mejor que las fibras de los vidrios convencionales, como el vidrio E, no obstante, se produce un deterioro gradual durante largos periodos de tiempo.

20 Cuando se producen fibras de vidrio continuas para cualquier fin, es práctica normal revestir las fibras de vidrio continuamente estiradas individuales inmediatamente después del estirado, con una composición de apresto que comunica una protección mecánica y un lubricante para las fibras para reducir al mínimo las roturas y la abrasión durante la manipulación subsiguiente, por ejemplo la reunión de numerosas fibras individuales para formar un cordón y el arrollamiento del cordón en un carrete o tambor. Las composiciones de apresto anteriormente utilizadas en las fibras de vidrio que habían de ser incluídas en una matriz de cemento no ejercen ningún efecto material sobre la resistencia a largo pla-

25

30

1 ze del vidrio al ataque por los álcalis del cemento.

5 También se han aplicado composiciones de revestimiento protectoras a las fibras de vidrio en varias fases de su producción y manipulación y, por ejemplo, se ha propuesto emplear una resina de furano en dicho revestimiento para aumentar la resistencia a los álcalis del material de fibras de vidrio para hacerlo adecuado para uso en el reforzamiento del hormigón.

10 De acuerdo con esta invención, el método de revestimiento de las fibras de vidrio para reducir su velocidad de deterioro cuando se incorporan como reforzamiento a productos cementosos consiste en aplicar a las fibras de vidrio una composición de revestimiento, que contiene, como material protector, por lo menos un compuesto aromático monocíclico o policíclico que tiene por lo menos tres grupos hidroxilo sobre el anillo aromático o (en un compuesto policíclico) sobre por lo menos uno de los anillos aromáticos, produciendo dicha composición, cuando se aplica a un cordón de fibras de vidrio que posteriormente es incrustado en un bloque de pasta de cemento Portland ordinaria que se deja fraguar y se mantiene durante 28 días a 50°C, una mejora del 10 % como mínimo en la resistencia a la tracción del cordón en comparación con la de un cordón tratado y ensayado de forma similar pero sin aplicación de la composición citada.

25 Se ha encontrado que el uso de este compuesto aromático como material protector en un apresto u otra composición de revestimiento reduce considerablemente la velocidad de deterioro de la resistencia de las fibras de vidrio cuando se incorpora a los productos cementosos, durante largos periodos de prueba. Este efecto es observable con las fibras con-

30

1 vencionales de vidrio E pero se obtiene una mayor ventaja con
un vidrio que ya sea considerablemente resistente a los álca-
lis, es decir, que satisfaga el requisito de resistencia a la
tracción especificado en las memorias de las patentes estado-
5 unidenses núms. 1.200.732, 1.243.972 y 1.243.973 antes mencio-
nadas. Preferimos emplear el apresto u otra composición de re-
vestimiento con fibras de vidrio de las composiciones de vi-
drio resistentes a los álcalis descritas en nuestras memorias
de patentes estadounidenses núms. 1.290.528 y 51.177/71, que
10 pueden ser reducidas a fibras a temperaturas de fibrización
convencionales del orden de 1320°C y más bajas.

Se cree que el deterioro de la resistencia de las fi-
bras de vidrio incorporadas a los productos cementosos está
estrechamente relacionado con reacciones o procesos en una
15 fase en solución en la superficie del vidrio, de la que es un
ejemplo la deposición de cristales de hidróxido cálcico proce-
dentes de la solución saturada de hidróxido cálcico presente
en la matriz cementosa en la interfase entre el vidrio y la
matriz cementosa y que un efecto del compuesto polihidroxi-
20 aromático antes mencionado en la composición de revestimiento
es inhibir o reducir esta formación de cristales. Para produ-
cir este efecto, se cree que es ventajoso que el compuesto
aromático posea por lo menos un cierto grado de solubilidad
en una solución de hidróxido cálcico. El examen por microsco-
25 pía estereoexploratoria de las fibras que han sido fijadas en
cemento también ha indicado que las fibras revestidas con las
composiciones de acuerdo con esta invención, cuando son ata-
cadas por el álcali del cemento, presentan un diagrama de ata-
que considerablemente más liso que el observado sobre las fi-
30 bras no revestidas. Esto de nuevo podría contribuir a la ma-

1 por resistencia retenida por las fibras revestidas.

El compuesto polihidroxiaromático está preferiblemente presente en la composición de revestimiento en solución en un material portador líquido, aunque alternativamente puede estar presente como emulsión o como suspensión finamente dividida en dicho material.

Las clases de compuestos aromáticos que han resultado adecuadas para uso como materiales protectores en esta invención son:

10 (a) Compuestos aromáticos monocíclicos de 6 miembros en el anillo, conteniendo por lo menos tres grupos hidroxilo sustituidos en el anillo, v.g.

1,2,3-tri-hidroxibenceno (pirogalol)

1,2,4-tri-hidroxibenceno (hidroxihidroquinona)

15 1,3,5-tri-hidroxibenceno (florogucinol).

(b) Compuestos aromáticos monocíclicos de 6 miembros en el anillo, conteniendo por lo menos tres grupos hidroxilo y por lo menos otro grupo sustituido en el anillo y sales y ésteres de ácidos carboxílicos de los mismos, v.g.

20 2,4,6-tri-hidroxibenzaldehido,

2,3,4-tri-hidroxiacetofenona,

2,4,6-tri-hidroxiacetofenona,

dihidrato de tetrahidroxip-quinona,

ácido 2,3,4-tri-hidroxibenzoico,

25 ácido 3,4,5-tri-hidroxibenzoico (ácido gálico),

galato de propilo,

ácido 2,4,6-tri-hidroxibenzoico.

(c) Productos obtenidos por oxidación de compuestos de las clases (a) y (b) en solución alcalina, v.g.

30 sal de oxidación amónica de pirogalol,

- 1 sal de oxidación amónica de ácido gálico.
- (d) Un compuesto aromático heteromonocíclico de 6 miembros en
el anillo, conteniendo por lo menos 2 átomos de nitróge-
no dentro del anillo y por lo menos tres grupos hidroxilo
5 como sustituyentes en el anillo, v.g.
2,4,6-tri-hidroxipirimidina (ácido barbitúrico).
- (e) Un hidrocarburo aromático policíclico conteniendo por lo
menos tres grupos hidroxilo sustituidos en un solo anillo
de 6 miembros, v.g.
10 purpurogalina,
1,2,4-tri-hidroxiantraquinona (purpurina),
2,4,6-tri-hidroxibenzofenona,
ácido tánico,
taninos vegetales naturales.

15 Muchos extractos vegetales naturales contienen com-
puestos químicos con estructuras del tipo descrito en lo que
antecede y pueden ser utilizados como material protector en
las composiciones de revestimiento de esta invención, v.g.
la corteza de quebracho, el extracto de castaño, el extrac-
20 to de zumaque, el tanino de vid, el extracto de mimosa y otros
materiales que se encuentran dentro de la clase general de ta-
ninos vegetales naturales.

Al seleccionar un material protector entre las clases
de compuestos aromáticos indicados como generalmente adecua-
25 dos en lo que antecede, debe tenerse cuidado de que no hay
en la molécula grupos sustituyentes que contrarresten la acti-
vidad protectora de los tres grupos hidroxilo en la reducción
del deterioro de las fibras de vidrio hasta tal punto que el
compuesto no sea adecuado para uso. Por lo tanto es necesario,
30 al seleccionar los compuestos adecuados para uso, realizar en

1 sayos selectivos comparativos cuando hay presentes otros gru-
pos sustituyentes, para asegurarse de que estos sustituyentes
no han reducido la actividad protectora a un nivel al cual la
velocidad de deterioro de las fibras de vidrio no es material-
5 mente reducida.

Se observará que cabe esperar que los compuestos po-
lihidroxiaromáticos antes citados reaccionen con los álcalis,
v.g. el hidróxido cálcico del cemento, debido a su carácter
fenólico. Además, algunos de los compuestos citados, como el
10 pirogalol, son oxidados por el aire cuando se disuelven en
una solución alcalina. Por lo tanto, no es de esperar que los
compuestos aromáticos retengan su composición original cuando
las fibras revestidas se incorporan al cemento. Los productos
de oxidación atmosférica de las soluciones amoniacaes de piro-
15 galol y de ácido gálico (clase (c) anterior) han resultado ef-
caces como materiales protectores, indicando que estos cambios
de composición no afectan a la actividad protectora del mate-
rial.

20 La concentración del material protector requerida en
la composición de revestimiento depende de diversas variables
y no pueden establecerse límites exactos que abarquen todas
las variables. Los principales factores que hay que conside-
rar para determinar la cantidad de material protector de la com-
posición de revestimiento son los siguientes:

- 25 (a) La solubilidad del material protector en el material por-
tador utilizado,
(b) la solubilidad del material protector en la solución de
hidróxido cálcico y combinado con esto, la eficacia del
30 compuesto particular que está siendo considerado para re-
ducir la velocidad de deterioro de las fibras de vidrio

1 en una matriz de cemento. Así, un compuesto de gran efica-
cacia con una pequeña solubilidad en una solución de hi-
dróxido cálcico puede ser efectivo a la misma concentra-
ción que un compuesto de baja eficacia con una gran solu-
5 bilidad en una solución de hidróxido cálcico,

(c) el coste del material protector utilizado. Puede ser eco-
nómicamente más interesante emplear una cantidad menor de
un compuesto de alto precio más efectivo que una cantidad
mayor de un compuesto de menor precio menos efectivo;

10 (d) la cantidad de composición de revestimiento que es absor-
bida por la fibra durante el proceso de revestimiento,
que determinará la cantidad real de material protector
presente en la interfase entre la fibra de vidrio y la
matriz de cemento.

15 En la mayoría de los casos, es eficaz una composi-
ción de revestimiento conteniendo 5 % en peso de material pro-
tector y es improbable que una composición de revestimiento
que contenga más del 10 % del material protector sea neces-
aria o económicamente factible. Sin embargo, en un portador
20 adecuado y con un compuesto muy efectivo, pueden ser facti-
bles unas concentraciones inferiores al 1 %. Un ensayo de se-
lección adecuado para determinar la eficacia de los compues-
tos es el citado anteriormente y descrito en lo que sigue
con más detalle al tratar de los ejemplos. Los compuestos pue-
den ser clasificados en un orden de eficacia haciendo referen-
25 cia al porcentaje de mejora encontrado en el ensayo de selec-
ción, en comparación con fibras revestidas de la misma mane-
ra que las fibras que están siendo ensayadas a excepción de
que la composición de revestimiento no contiene ningún mate-
30 rial protector. Los compuestos que producen una mejora infe-

1 rior al 10 % no serán considerados adecuados para uso.

5 Cuando la composición se destina a ser aplicada como apresto a las fibras inmediatamente después de que han sido estiradas a partir de la composición de vidrio fundido, normalmente contendrá además un agente formador de película y un agente de ligadura y generalmente será acuosa. Entonces, en general, el agente formador de película estará en emulsión en el agua. El agente de ligadura es una sustancia, como el silano, que contribuye a mantener la composición de apresto sobre la superficie de las fibras de vidrio, probablemente formando enlaces con los grupos -OH sobre la superficie de vidrio.

15 El agente formador de película puede estar constituido por un poli(acetato de vinilo) de carácter catiónico, es decir, un polímero del cual por lo menos el 90 % está formado por unidades derivadas del acetato de vinilo y al que se han incorporado, durante la polimerización, grupos que le confieren un carácter catiónico a valores ácidos del pH. Alternativamente, para evitar cualquier riesgo de rotura de la emulsión, el agente formador de película puede ser un polietilenglicol de carácter no iónico. La composición de apresto preferiblemente contiene también un agente humectante para favorecer la dispersión del agente formador de película en el apresto acuoso.

25 Cuando la composición se destina a ser aplicada como composición de revestimiento en una fase posterior de la producción o manipulación de las fibras de vidrio, es decir, después de la operación de apresto y de la combinación de las fibras individuales en un cordón, el compuesto aromático puede disolverse en un disolvente no acuoso.

30

1 La invención también incluye fibras de vidrio para
uso como reforzamiento en los productos de cemento, revesti-
das con una composición como la descrita antes. Preferiblemen-
te, las fibras de vidrio se forman a partir de una composición
5 de vidrio resistente a los álcalis que contiene por lo menos
5 moles por ciento de ZrO_2 .

Además, puede aplicarse otro revestimiento protec-
tor a las fibras de vidrio después de que éstas han sido re-
vestidas con la composición de revestimiento de esta inven-
10 ción, con objeto de proteger la composición de revestimiento
de este invento contra la lixiviación durante el contacto
inicial con la matriz de cemento y durante el fraguado de
ésta. Este nuevo revestimiento protector puede ser, por ejem-
plo, un polímero de resina epoxi, que puede ser aplicado co-
15 mo solución en un disolvente tal como la acetona. Se cree que
este revestimiento protector actúa fundamentalmente durante
el contacto inicial de la fibra revestida con el cemento hú-
medo.

La invención incluye además los productos cemen-
20 tosos reforzados con fibras de vidrio revestidas como las
descritas anteriormente.

La invención también reside en un método de reves-
timiento de las fibras de vidrio para reducir su velocidad
de deterioro cuando se incorporan a productos cementosos,
25 que consiste en aplicar a las fibras de vidrio una composi-
ción de revestimiento como la descrita anteriormente.

La invención también reside en un método de for-
mación de un producto cementoso reforzado con fibras de vi-
drio, donde las fibras de vidrio están revestidas con una
30 composición como la descrita antes y son posteriormente in-

1 corporadas a una matriz cementosa.

5 A continuación describiremos algunas realizaciones específicas de la invención a título de ejemplo y haciendo referencia a los dibujos que acompañan a esta memoria, en los cuales:

10 La Figura 1 es una representación gráfica de la variación con el tiempo de la resistencia a la tracción de las fibras de vidrio en el cemento cuando están aprestadas con unas composiciones de apresto de poli(acetato de vinilo) catiónico que contienen tres compuestos trihidroxiaromáticos diferentes y con un apresto de poli(acetato de vinilo) catiónico solo, bajo condiciones de envejecimiento acelerado;

15 La Figura 2 es una representación gráfica similar a la de la Figura 1, en la que se comparan los efectos de las composiciones de apresto que contienen diversas cantidades de pirogalol, de nuevo bajo condiciones de envejecimiento acelerado;

20 La Figura 2a es una representación gráfica similar a la Figura 2, en la que se comparan los efectos de las composiciones de apresto que contienen cantidades variables de pirogalol, en muestras almacenadas en agua a la temperatura ambiente;

25 La Figura 3 es una representación gráfica del efecto sobre la resistencia al impacto de un cemento reforzado con fibra de vidrio del uso de pirogalol en la composición de apresto para las fibras de vidrio;

30 La Figura 4 es una representación gráfica similar a la de la Figura 1 de las resistencias a la tracción obtenidas con fibras de dos composiciones de vidrio diferentes, con composiciones de apresto con y sin pirogalol;

1 La Figura 5 ilustra los resultados obtenidos cuando se ensayan tableros de cemento que incorporan un reforzamiento de fibras de vidrio para determinar la resistencia a la flexión y a los impactos después de exposición a la intemperie natural de hasta 12 meses;

5 La Figura 6 ilustra unos resultados similares obtenidos cuando se prueban dichos tableros después de una inmersión en agua a 22°C de hasta 12 meses y

10 La Figura 7 ilustra los resultados obtenidos sobre tableros similares después de envejecimiento acelerado durante hasta 6 meses.

15 Como ya se ha mencionado, al seleccionar los compuestos aromáticos para uso como material protector es necesario realizar ensayos selectivos comparativos para determinar la eficacia de los compuestos, especialmente cuando estos últimos contienen grupos sustituyentes distintos de los tres grupos hidroxilo necesarios en el anillo aromático. Un ensayo adecuado que se ha utilizado implica el siguiente procedimiento:

20 Se prepara un cordón de fibras de vidrio continuamente estiradas, provistas de un apresto acuoso, a partir de un vidrio que contiene zirconia esencialmente resistente a los álcalis (denominado en lo que sigue Vidrio nº 1) con la siguiente composición en porcentaje en moles:

25

SiO ₂	69 %
ZrO ₂	9 %
Na ₂ O	15,5 %
CaO	6,5 %

30 Se aplica al cordón una solución o suspensión del compuesto aromático bajo ensayo en un líquido portador, para

1 formar un revestimiento sobre el mismo. Es aconsejable ensa-
yar cada compuesto aromático en más de un líquido portador
para determinar el sistema de revestimiento óptimo para ese
5 compuesto. Después de aplicado el revestimiento, la sección
central de cada cordón se incrusta en un bloque de pasta de
cemento Portland ordinaria que se deja fraguar y se mantiene
durante un periodo de, por ejemplo, 28 días a temperatura ele-
vada, v.g. 50°C, para producir efecto de envejecimiento ace-
lerado. Entonces se determina la resistencia a la tracción
10 de la parte incrustada del cordón aplicando una carga a ambos
extremos del mismo.

Los resultados de una serie de estos ensayos compa-
rativos sobre cordones de fibra de vidrio empleando 31 com-
puestos trihidroxiaromáticos diferentes, cada uno de ellos en
15 hasta tres sistemas de revestimiento distintos, y sobre cor-
dones revestidos con el líquido portador solo del respectivo
sistema de revestimiento como control, se encuentran en la
siguiente tabla.

Los resultados se dan como resistencia a la trac-
ción medida en MN/m² después de 28 días a 50°C y como porcen-
20 taje de mejora sobre la cifra medida comparable para el con-
trol. Los resultados obtenidos con los diferentes sistemas
de revestimiento se encuentran en columnas distintas (1) a
(5). Los sistemas de revestimiento alternativos respectivos
25 empleados fueron:

(1) Una solución al 10 % del compuesto aromático bajo ensa-
yo en agua, acetona o etanol (según el que resulte apro-
piado teniendo en cuenta la solubilidad del compuesto)
se aplica al cordón y se seca a 50°C. Sobre el revesti-
30 miento inicial se aplica una solución al 10 % en peso/pe-

1 so en cloroformo de resina epoxi (5,5 partes de Epikote 828 y una parte de endurecedor Epikure RTV, ambos vendidos por Shell Chemicals Ltd.) y se cura a 80°C durante 30 minutos.

5 (2) Se aplica al cordón una solución al 10 % del compuesto aromático bajo ensayo en una solución acuosa al 3 % de polietilenglicol y se seca a 50°C. Después se aplica un sobre-revestimiento de resina epoxi como en (1).

10 (3) Se prepara una solución al 10 % del compuesto aromático bajo ensayo en una composición de apresto conocida que comprende poli(acetato de vinilo) de carácter catiónico como el descrito anteriormente y esta composición se aplica al cordón y se cura a 115°C durante 30 minutos.

15 (4) En algunos casos, se ha encontrado que el compuesto aromático bajo ensayo es incompatible con la composición de apresto empleada en (3). En estos casos, se aplica al cordón una solución al 10 % del compuesto aromático en agua, se seca a 50°C durante 30 minutos y después se recubre con la composición de apresto.

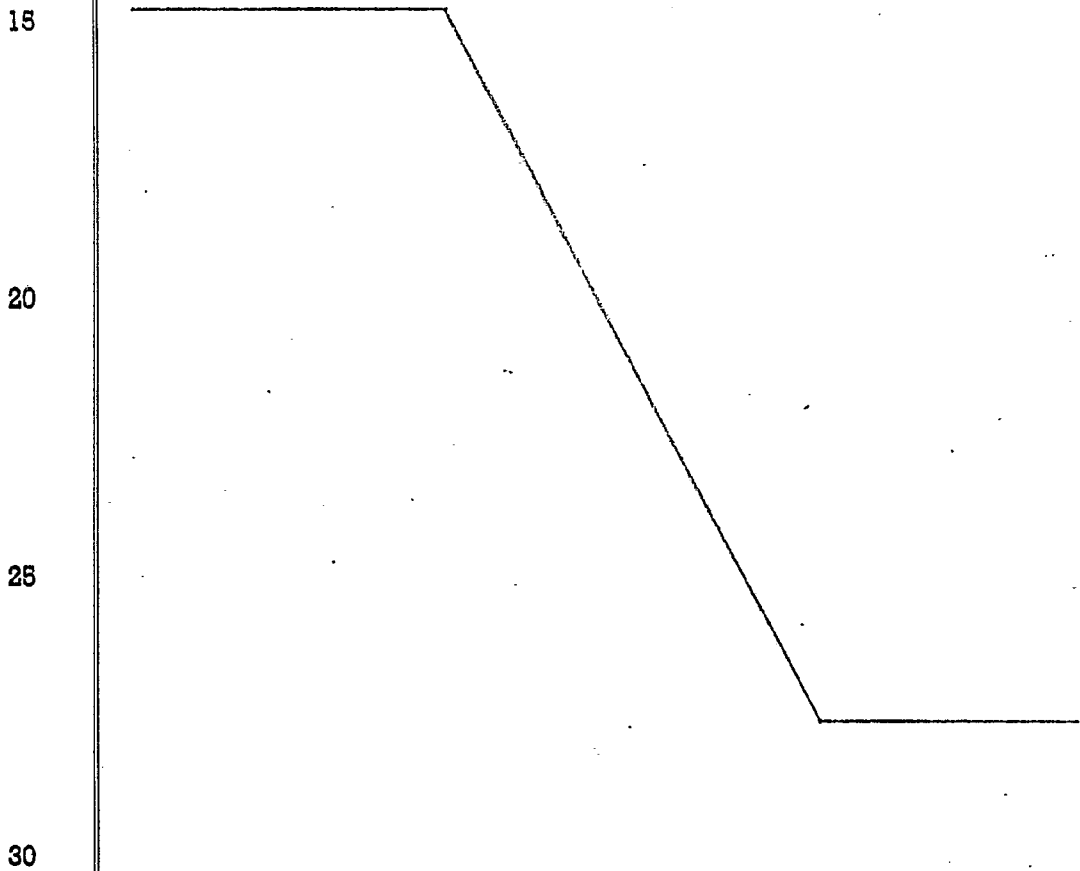
20 (5) Se sigue el sistema de (1) a excepción de que se emplea una solución al 5 % de la resina epoxi en cloroformo.

25 En la descripción anterior de los sistemas de revestimiento se observa que, en algunos casos, se ha considerado necesario aplicar un sobre-revestimiento protector temporal sobre el revestimiento que contiene el compuesto aromático, antes de incrustar el cordón en el cemento. Esto se hizo para asegurar la retención de la totalidad de los diversos compuestos sometidos a ensayo durante el procesado y, por lo tanto, para evitar cualquier variación en el grado de pérdida del material de la superficie de la fibra de vidrio que no sea el

30

1 determinado por la naturaleza química y las propiedades físicas del material protector sometido a ensayo. Este sobre-revestimiento temporal evita cualquier lixiviación inicial del material protector pero no actúa como barrera durante el ensayo acelerado de la velocidad de deterioro después de que el
5 cemento ha fraguado.

La tabla indica el nombre y, cuando es posible, la fórmula de cada ejemplo, además de la resistencia a la tracción de las fibras al cabo de 28 días a 50°C en un bloque de cemento Portland ordinario, ensayada como se ha indicado anteriormente, y el porcentaje de mejora en comparación con las fibras de vidrio revestidas con el material portador solo.
10



Sistemas de revestimiento

Ej. n.º	Nombre	Fórmula	(1) Resisten- cia a la Me- jora, % tracción	(2) Resisten- cia a la Me- jora, % tracción	(3) Resisten- cia a la Me- jora, % tracción	(4) Resisten- cia a la Me- jora, % tracción
0	(Control - Líquido portador solamente)		700	661	0	610
1	1,2,3-Trihidroxiben- ceno (pirogalol)		1075	1028	55	970
2	Sal de oxidación amó- nica de pirogalol		1174	1044	58	978
3	2,4,6-Trihidroxiben- ceno (florogucinol)		813	737	11	807
4	Acido 2,3,4-trihidro- xibenzoico		1091	846	28	826
5	Acido 3,4,5-trihidro- xibenzoico (ácido gálico)		864	638	-3	668
6	Acido 2,4,6-trihidroxi- benzoico		988	842	27	723
7	2,4,6-Trihidroxibenzalde- hído		691	792	20	919
8	2,3,4-Trihidroxiacetofenona		992	801	21	573

1

5

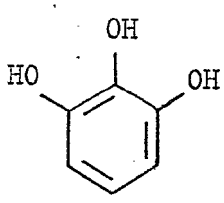
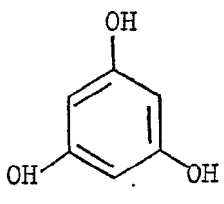
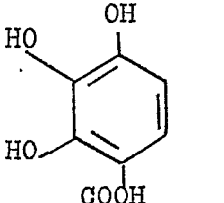
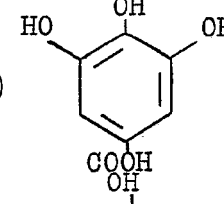
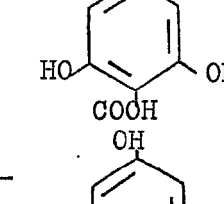
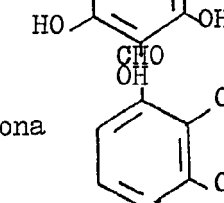

10

15

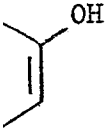
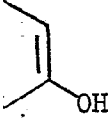

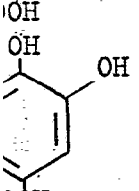
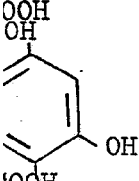
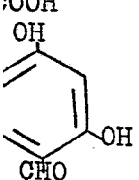
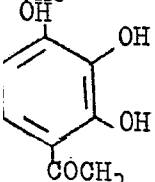
20

25

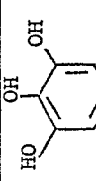
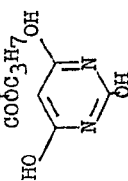
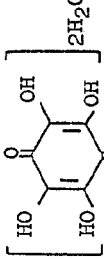
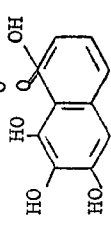
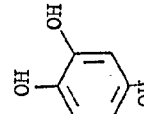
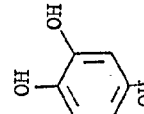
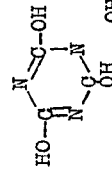
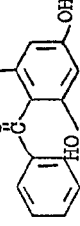
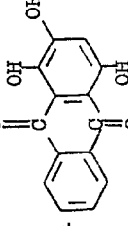
30

Ej. núm.	Nombre	Fórmula	Sistemas de revestimiento	
			(1) Resistencia a la tracción	(2) Resistencia a la tracción
0	(Control - Líquido portador solamente)		700	661
1	1,2,3-Trihidroxibenzeno (pirogalol)		1075	1028
2	Sal de oxidación amónica de pirogalol		1174	1044
3	2,4,6-Trihidroxibenzeno (florogucinol)		813	737
4	Acido 2,3,4-trihidroxibenzoico		1091	846
5	Acido 3,4,5-trihidroxibenzoico (ácido gálico)		864	638
6	Acido 2,4,6-trihidroxibenzoico		988	842
7	2,4,6-Trihidroxibenzaldehído		691	792
8	2,3,4-Trihidroxiacetofenona		992	801

Sistemas de revestimiento

Ala	(1)		(2)		(3)		(4)	
	Resisten- cia a la tracción	Mejora, %	Resisten- cia a la tracción	Mejora, %	Resisten- cia a la tracción	Mejora, %	Resisten- cia a la tracción	Mejora, %
H	700	0	661	0	610	0	610	0
	1075	53	1028	55	970	59	834	36
H	1174	68	1044	58	978	60		
	813	16	737	11	807	28		
	1091	56	846	28	826	35		
	864	23	638	-3			668	9
	988	41	842	27	723	18		
	691	-1	792	20			919	51
	992	42	801	21	573	-6		

Sistemas de revestimiento

Ej. N.º	Nombre	Fórmula	(1) Resistencia a la tracción %	(2) Resistencia a la tracción %	(3) Resistencia a la tracción %	(4) Resistencia a la tracción %
9	Galato de propilo		1084	795	20	836
10	2,4,6-Trihidroxipirimidina (ácido barbitúrico)		845	711	15	680
11	Dihidrato de tetrahidroxi-p-quinona		878	813	22	831
12	Purpurogalina		1001	1025	55	902
13	Ácido tánico		978	964	46	871
14	1,2,4-Trihidroxibenceno (hidroxihidroquinona)		1010	1024	55	1116
15	1,3,5-Trihidroxitriazina (ácido cianúrico)		758	640	-3	647
16	2,4,6-Trihidroxibenzofenona		939			
17	1,2,4-Trihidroxiantraquina (purpurina)		940			

1

5

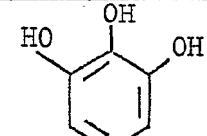
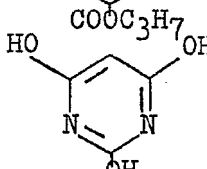
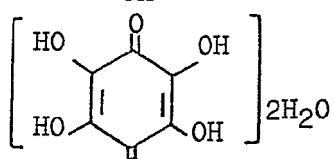
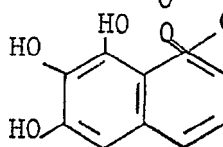
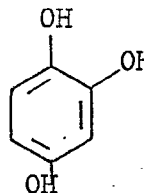
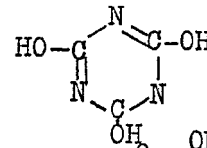
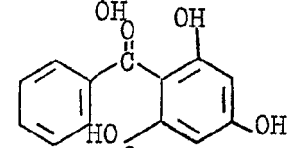
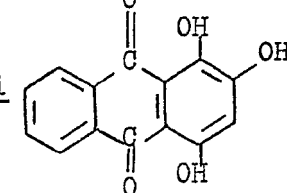
10

15

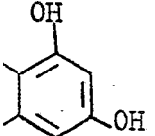
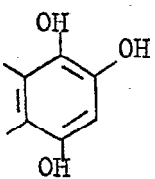
20

25

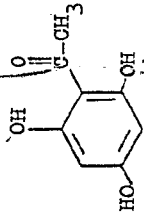
30

Ej. n ^o	Nombre	Fórmula	Sistemas de revestimiento		
			Resistencia a la tracción	Mejora, %	Resistencia a la tracción
5	9 Galato de propilo		1084	55	795
10	10 2,4,6-Trihidroxipirimidina (ácido barbitúrico)		845	21	711
10	11 Dihidrato de tetrahidroxi-p-quinona		878	25	813
15	12 Purpurogalina		1001	43	1025
	13 Acido tánico		978	40	964
20	14 1,2,4-Trihidroxibenzeno (hidroxihidroquinona)		1010	44	1024
	15 1,3,5-Trihidroxitriazina (ácido cianúrico)		758	8	640
25	16 2,4,6-Trihidroxibenzo-fenona		939	34	
30	17 1,2,4-Trihidroxiantraqui nona (purpurina)		940	34	

Sistemas de revestimiento

	(1)		(2)		(3)		(4)	
	<u>Resisten</u> <u>cia a la</u> <u>tracción</u>	<u>Mejora,</u> <u>%</u>	<u>Resisten</u> <u>cia a la</u> <u>tracción</u>	<u>Mejora,</u> <u>%</u>	<u>Resisten</u> <u>cia a la</u> <u>tracción</u>	<u>Mejora,</u> <u>%</u>	<u>Resisten</u> <u>cia a la</u> <u>tracción</u>	<u>Mejora,</u> <u>%</u>
OH	1084	55	795	20			836	37
OH	845	21	711	15	680	11		
OH	878	25	813	22	831	36		
OH } 2H ₂ O								
OH								
OH	1001	43	1025	55			902	50
	978	40	964	46	871	43		
OH	1010	44	1024	55			1116	83
-OH	758	8	640	-3	647	6		
	939	34						
	940	34						

Sistemas de revestimiento

Ej. n.º	Nombre	Fórmula	(1) Resistencia a la tracción	(5) Resistencia a la tracción	Mejora, %
18	Producto de oxidación amónica de ácido gálico		915		31
19	2,4,6-Trihidroxiacetofenona		1063		52
20	Tanino de vid		875	842	20
21	Polvo de castaño (Harshaw Chemicals Ltd, Glasgow)		1062	838	20
22	Extracto de zumaque líquido (Harshaw)		947	901	29
23	Extracto de Tara líquido (Harshaw)		870	835	19
24	Acido tánico técnico nº 1 (Harshaw)	Taninos naturales	1033	922	32
25	Acido tánico técnico T (Harshaw)		932	795	28
26	Acido tánico técnico XXC (Harshaw)		1011	860	23
27	Acido tánico técnico XXS (Harshaw)		1025	891	27
28	Polvo de quebracho seco (Harshaw)		986	822	18
29	Polvo de mimosa Claroton (Harshaw)		936	878	26
30	Extracto de mimosa (líquido)		934		33
31	Extracto de neograma (líquido)		961		37

1

5

10

15

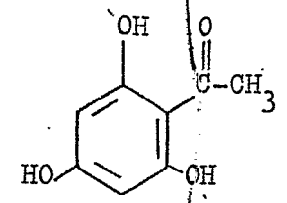
20

25

50

1

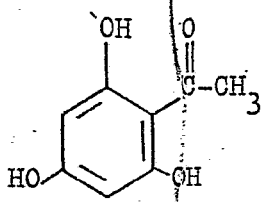
Sistemas de revestimiento

Ej. n.º	Nombre	Fórmula
5	18. Producto de oxidación amónica de ácido gálico	
	19 2,4,6-Trihidroxiacetofenona	
	20 Tanino de vid
10	21 Polvo de castaño (Harshaw Chemicals Ltd, Glasgow)	} Taninos naturales
	22 Extracto de zumaque líquido (Harshaw)	
	23 Extracto de Tara líquido (Harshaw)	
	24 Acido tánico técnico n.º 1 (Harshaw)	
	25 Acido tánico técnico T (Harshaw)	
15	26 Acido tánico técnico XXC (Harshaw)	
	27 Acido tánico técnico XXS (Harshaw)	
	28 Polvo de quebracho seco (Harshaw)	
	29 Polvo de mimosa Claroton (Harshaw)	
	30 Extracto de mimosa (líquido)	
20	31 Extracto de neograma (líquido)	

25

30

Sistemas de revestimiento

Fórmula	(1)		(5)	
	Resisten cia a la tracción	Mejora, %	Resisten cia a la tracción	Mejora, %
de ácido gálico	915	31		
	1063	52		
...	875	25	842	20
icals Ltd, Glasgow)	1062	52	838	20
arshaw)	947	35	901	29
haw)	Taninos naturales 870	24	835	19
shaw)	1033	48	922	32
w)	932	33	795	28
haw)	1011	44	860	23
haw)	1025	46	891	27
aw)	986	41	822	18
haw)	936	34	878	26
	934	33		
	961	37		

1 Las sales de oxidación amónica del pirogalol y el áci-
do gálico (Ejemplos 2 y 18) son los productos obtenidos disol-
viendo el pirogalol o el ácido gálico en agua para formar una
5 solución al 10 % en peso/volumen, ajustando el pH a 11 por
adición de una solución concentrada de amoníaco y evaporando
la solución a sequedad. La estructura exacta de estos produc-
tos no es conocida pero se cree que retiene los tres grupos
hidroxilo de los compuestos de origen, combinados con radica-
les NH_4^+ .

10 Puede observarse en la tabla que la eficacia relati-
va de los diversos compuestos queda claramente demostrada por
el ensayo de selección, aunque son necesarios unos ensayos a
escala total más detallados durante un periodo más prolongado
15 para establecer el grado preciso de eficacia de cada compues-
to. Se cree que la eficacia relativamente baja observada pa-
ra el ácido cianúrico (Ejemplo 15) es debida al hecho de que
tiene una solubilidad relativamente pequeña en una solución
de hidróxido cálcico. Una cifra del porcentaje de mejora in-
ferior al 10 % constituye una indicación de que el compuesto
20 no es adecuado para uso en la invención.

Se realizaron ensayos más detallados, empleando los
compuestos de los Ejemplos 1, 3 y 12 de la tabla anterior,
incorporados a una composición de apresto convencional.

25 La composición de apresto se preparó con los siguien-
tes constituyentes:

	<u>% en peso</u>
Poli(acetato de vinilo) de caracter catiónico, es decir, un copolímero de peso molecular me- dio 80.000 derivado de acetato de vinilo y 2% de metacrilato de 2-dimetilaminoetilo, estabi- lizado con 1 % de un agente tensoactivo catióni- 30 nico, vendido como "National 102-1209" por Na	14,0

		<u>% en peso</u>
1	tional Adhesives and Resins Ltd	
5	Un condensado de ácido pelargónico - tetraetilenpentamina solubilizado con ácido acético, vendido como AHCO 185 AE por Arnold Hoffman	0,02
	Un condensado de ácido caprílico - tetraetilenpentamina; solubilizado con ácido acético, vendido como AHCO 185 AN por Arnold Hoffman	0,01
	Un polietilenglicol vendido como "Carbowax 1000" por Union Carbide Corporation	0,10
10	γ-Aminopropiltriétoxissilano, vendido como "A 1100 silane" por Union Carbide	0,25
	Un condensado amídico de ácido esteárico y tetraetilenpentamina vendido como "Cationic X"	0,20
	Agua hasta	100

15 El contenido en sólidos de este apresto está comprendido entre 6,5 y 7,0 % en peso.

20 Se tomaron cuatro muestras de este apresto. A tres de estas muestras, se añadieron respectivamente unas cantidades del 10 % en peso de pirogalol, 10 % en peso de floroglucinol y 5 % en peso de purpurogalina. Después las cuatro muestras se utilizaron para recubrir unos cordones del vidrio conteniendo zirconia esencialmente resistente a los álcalis denominado anteriormente Vidrio nº 1, bajo condiciones idénticas. Los cordones de fibras revestidos con las muestras diferentes de apresto fueron ensayados como se ha descrito antes, incrustando la sección central de cada cordón en bloques respectivos de pasta de cemento Portland ordinario y determinando la resistencia a la tracción de la parte incrustada por aplicación de una carga a ambos extremos del cordón. Las muestras se dejaron fraguar a 100 % de humedad relativa y a la

25

30 temperatura ambiente durante 24 horas y después se sumergieron

1 en agua a 50°C. Las muestras se ensayaron después del fragua-
do de 24 horas, es decir, inmediatamente antes de la inmer-
sión en agua y al cabo de 2, 4, 8 y 12 semanas en agua, si-
mulando periodos de varios años a las temperaturas normales,
5 bajo condiciones continuamente húmedas, que son las condicio-
nes más severas probablemente experimentadas en la práctica.

Los resultados están indicados gráficamente en la Fi-
gura 1 de los dibujos que acompañan a esta memoria. La curva
1 muestra la variación de la resistencia a la tracción con el
10 tiempo para los cordones revestidos con el apresto que contie-
ne pirogalol, la curva 2, los resultados obtenidos con el
apresto que contiene floroglucinol y la curva 3, los resulta-
dos con el apresto que contiene purpurogalina, mientras que
la curva 4 muestra con fines comparativos los resultados ob-
15 tenidos con el apresto convencional por sí solo. Se observa-
rá que el pirogalol y la purpurogalina (que es un producto de
oxidación del pirogalol) reducen el deterioro de la resisten-
cia de las fibras de vidrio en un 50 % aproximadamente mien-
tras que el floroglucinol también produce una mejora impor-
20 tante.

Después se realizaron otros ensayos similares sobre
cordones formados con fibras del mismo vidrio, aprestados con
composiciones similares conteniendo 0 %, 1 %, 5 % y 10 % de
pirogalol, aplicadas a las fibras con un aplicador de rodi-
25 llo del tipo convencional a medida que las fibras eran esti-
radas desde un fibrilador. Los resultados están representa-
dos en la Figura 2. Indican que la resistencia a la tracción
del cordón de fibras de vidrio revestido con el apresto con-
vencional sin pirogalol (curva 5) disminuye hasta exactamen-
30 te poco más del 37 % de su valor original después de 8 sema-

1 nas y a continuación permanece prácticamente constante. Con
un 1 % de pirogalol en el apresto (curva 6), la resistencia
inicial es ligeramente menor que con el apresto convencional
5 pero los valores al cabo de 2 semanas y de cada período pos-
terior resultaron más elevados. No obstante, puede observar-
se una ventaja fundamental cuando el apresto contiene 5 % de
pirogalol (curva 7) y 10 % de pirogalol (curva 8). La resis-
tencia inicial es similar a la del cordón que no contiene pi-
rogalol pero la reducción con el tiempo es mucho menos mar-
cada. Al cabo de 12 semanas, la resistencia a la tracción es
10 todavía aproximadamente el 70 % de su valor inicial. El hecho
de que las curvas para el 5 % y el 10 % de pirogalol sean
similares indica la poca ventaja que probablemente se consi-
gue añadiendo cantidades mayores.

15 La Figura 2a ilustra los resultados obtenidos sobre
muestras similares a las descritas en el párrafo precedente,
después de mantener en agua a la temperatura ambiente duran-
te periodos de hasta 18 meses. En este ensayo, que simula el
envejecimiento natural bajo condiciones muy húmedas, el dete-
rioro de la resistencia es mucho menos marcado. Las curvas
20 5a, 6a, 7a y 8a representan los resultados obtenidos con 0 %,
1 %, 5 % y 10 % de pirogalol en la composición de apresto.
Se observará que un 1 % de pirogalol produce una mejora sig-
nificativa mientras que un 5 % y un 10 % de pirogalol produ-
cen una ventaja importante y duradera de forma que, al cabo
de 18 meses, la resistencia a la tracción de las fibras es
solo un poco o nada en absoluto inferior a la obtenida des-
pués del fraguado inicial (24 horas a una humedad relativa
25 del 100 %).

30 Las muestras de cemento reforzado con fibras de vi-

1 drio se obtienen a partir de tableros con unas dimensiones
de 2 x 1 metros, reforzados al azar con fibras de Vidrio nº 1,
incorporando algunos tableros fibras aprestadas con un apres-
to convencional y otros fibras aprestadas con un apresto que
5 contenía 5 % en peso de pirogalol, formándose los tableros
rociando las fibras de vidrio y el cemento sobre la superfi-
cie de un molde. La resistencia al impacto de las muestras
fué determinada inmediatamente después de fraguado el com-
puesto de cemento (un día a la temperatura ambiente) y de
10 nuevo al cabo de 5 horas de tratamiento con vapor de agua a
120°C para producir un envejecimiento rápido. Los resultados
están ilustrados en la Figura 3, que indica que las muestras
tienen inicialmente unas resistencias al impacto similares
pero que las muestras formadas con fibras de vidrio apresta-
das con la composición que contiene pirogalol (curva 9a) re-
15 tienen una proporción mucho mayor de su resistencia inicial
después del envejecimiento acelerado que las muestras sin pi-
rogalol (curva 9b).

20 Para comparar el efecto de las composiciones de revestimiento que contienen pirogalol sobre diferentes tipos de vidrios resistentes a los álcalis, se realizaron ensayos sobre cordones de fibras de Vidrio nº 1 y de fibras de vidrio de la siguiente composición en peso, denominado en adelante Vidrio nº 2.

25	SiO ₂	60,6 %
	Al ₂ O ₃	0,5 %
	ZrO ₂	10,6 %
	Na ₂ O	14,4 %
30	K ₂ O	2,8 %
	TiO ₂	5,8 %
	CaO	5,4 %

1 Los cordones revestidos con la composición de apresto
de poli(acetato de vinilo) catiónico descrita con detalle
anteriormente como control se compararon con cordones reves-
5 tidos con la misma composición de apresto conteniendo 5 % de
pirogalol, siendo incrustados ambos en bloques de cemento co-
mo antes. Los resultados están representados en la Figura 4,
10 en la que la línea 10 representa el Vidrio nº 1 con el reves-
timiento de apresto solamente, la línea 11 representa el Vi-
drio nº 1 con el apresto que contiene pirogalol, la línea 12
representa el Vidrio nº 2 con el revestimiento de apresto so-
lamente y la línea 13 representa el Vidrio nº 2 con el apres-
to que contiene pirogalol. En todos los casos, la inclusión
de pirogalol redujo notablemente el deterioro de la resisten-
cia de las fibras de vidrio.

15 Para determinar las características a largo plazo de
los productos de cemento reforzados con fibras de vidrio re-
vestidas de acuerdo con la invención, se prepararon unos ta-
bleros de cemento Portland ordinario conteniendo hasta 5 % en
20 peso de fibras de Vidrio nº 1 como reforzamiento, como se ha
descrito anteriormente al hacer referencia a la Figura 3, y
se expusieron a la intemperie natural durante periodos de has-
ta 12 meses. En los tableros de muestra se determinaron el
módulo de ruptura (resistencia a la flexión) y la resisten-
25 cia al impacto, primero después de 7 días de fraguado inicial
al 100 % de humedad relativa y 21 días de fraguado al aire y
posteriormente después de 2, 6 y 12 meses de exposición a la
intemperie natural. Los resultados están ilustrados en la Fi-
30 gura 5, donde la línea 14 muestra el módulo de ruptura de los
tableros reforzados con fibras de vidrio revestidas con la
composición de apresto solamente, la línea 15 muestra el mó-

1 dulo de ruptura de los tableros aprestados con la composición
que contiene 5 % de pirogalol, la línea 16 muestra la resis-
tencia al impacto de los tableros con fibras revestidas de
apresto y la línea 17 muestra la resistencia al impacto de
5 los tableros con fibras revestidas con la composición que con-
tiene pirogalol. Se observará que, bajo las condiciones natu-
rales, sin envejecimiento acelerado, los tableros que contie-
nen fibras reforzadas con pirogalol presentan una resisten-
cia a la flexión igual o superior a las del control después
10 de un año y no muestran ningún deterioro en este aspecto,
mientras que la resistencia al impacto se mantiene en todos
los momentos considerablemente por encima de la del control.

En una serie de tableros similar, se determinó el mó-
dulo de ruptura y la resistencia al impacto después de una
15 inmersión en agua a 22°C durante periodos de hasta 12 meses.
Los resultados están indicados gráficamente en la Figura 6.
Las líneas 18 y 19 representan el módulo de ruptura de los
tableros reforzados con fibras con y sin pirogalol en la com-
posición de revestimiento, respectivamente, mientras que las
20 líneas 20 y 21 representan la resistencia al impacto con y
sin pirogalol en la composición de revestimiento.

Se realizaron otros ensayos de envejecimiento acele-
rado sobre tableros similares por inmersión en agua a 50°C,
durante periodos de hasta 6 meses, que se cree que es equiva-
25 lente a muchos años (con seguridad a más de 10 años) de enve-
jecimiento natural. El efecto sobre la resistencia al impac-
to de los tableros está indicado gráficamente en la Figura 7,
donde la línea 22 representa la resistencia al impacto de los
tableros reforzados con fibras revestidas con la composición
30 de apresto que contiene 5 % de pirogalol y la línea 23 repre-

1 senta la resistencia al impacto de los tableros con fibras re
vestidas con la composición de apresto solamente. Puede obser-
varse que la mejora en la resistencia al impacto sobre el con-
trol se mantiene bien durante todo el período de ensayo. La
5 velocidad de disminución de la resistencia al impacto con el
tiempo se reduce a un valor muy pequeño con ambos tipos de
tableros.

10 La incorporación de las fibras de vidrio revestidas
a una mezcla cementosa puede ser efectuada por una técnica de
rociada. En esta técnica, una suspensión de cemento y de fi-
bras de vidrio cortadas se rocían sobre la cara perforada, cu-
bierta de papel de un molde de succión. El molde está provis-
to de unos tableros de rejilla ajustables alrededor de sus
15 bordes, permitiendo así manufacturar planchas de diversos es-
pesores. Después de rociar hasta alcanzar el espesor deseado,
la superficie superior se nivela y el exceso de agua se eli-
mina mediante la aplicación de una succión. La plancha puede
ser transferida después a un soporte invirtiendo el molde y
20 entonces se cubre y se almacena hasta que ha transcurrido el
tiempo de fraguado deseado, después de lo cual el tablero es-
tá listo para uso. La relación de agua/cemento en la suspen-
sión se selecciona de acuerdo con la naturaleza del cemento
usado. La fibra de vidrio se alimenta en forma de mecha a una
cortadora y la longitud del material cortado puede ser ajusta-
25 da variando el número de cuchillas en la cortadora. La rela-
ción de vidrio a cemento se controla alterando el número de me-
chas alimentadas a la cortadora para una misma velocidad de
cortado o variando la velocidad de la cortadora.

30 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1

1. Un método para la producción de fibras de vidrio para su aplicación en productos cementosos que comprende las etapas de estirado individual continuo de fibras, a partir de un vidrio fundido, uniendo una pluralidad de tales fibras individuales para formar un cordón, y arrollando el cordón en un carrete o tambor, caracterizado porque comprende además las etapas de aplicar a las fibras de vidrio una composición de revestimiento que consiste esencialmente en un material portador líquido y un material protector que reducirá la velocidad de deterioro cuando se incorporan en productos cementosos, siendo dicho material protector un compuesto aromático monocíclico o policíclico que tiene como mínimo tres grupos hidroxilo sobre el anillo aromático o (en un compuesto policíclico) sobre por lo menos uno de los anillos aromáticos y secando la composición de revestimiento sobre las fibras de vidrio.

5

10

15

20

2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de revestimiento se aplica en forma de apresto a las fibras de vidrio individuales inmediatamente después que hayan sido estiradas a partir del vidrio fundido.

25

3. Un método, según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de revestimiento se aplica a las fibras de vidrio, posteriormente al apresto y a la combinación de las fibras de vidrio en el cordón.

30

4. Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto aromático es soluble en una solución de hidróxido de calcio.

5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones

1 ciones anteriores, caracterizado porque el compuesto aromá-
tico es incorporado en la composición de revestimiento en
solución en el material portador líquido.

5 6. Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto aromático
es incorporado a la composición de revestimiento en forma
de emulsión en el material portador líquido.

10 7. Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto aromático
es incorporado en la composición de revestimiento en forma
de suspensión finamente dividido en el material portador -
líquido.

15 8. Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones anteriores, caracterizado porque el compuesto aromá-
tico es un compuesto monocíclico de 6 miembros en el anillo,
que tiene por lo menos 3 grupos hidróxilos sustituidos en
el anillo.

20 9. Un método según la reivindicación 8, caracte-
rizado porque el compuesto aromático es pirogalol.

10. Un método según la reivindicación 8, caracte-
rizado porque el compuesto aromático es hidroxihidroquinona.

11. Un método según la reivindicación 8, caracte-
rizado porque el compuesto aromático es floroglucinol.

25 12. Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones 1 a 7 caracterizado porque el compuesto aromático
es un producto obtenido por oxidación en solución alcalina
de un compuesto monocíclico de 6 miembros en el anillo, que
contiene por lo menos 3 grupos hidrolilo como sustituyentes
en el anillo.

30 13. Un método según la reivindicación 12, caracte-

1 rizado porque el compuesto aromático es una sal de oxidación amónica del pirogalol.

5 14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el compuesto aromático es un compuesto monocíclico de 6 miembros en el anillo que tiene por lo menos 3 grupos hidroxilo y por lo menos otro grupo sustituido en el anillo o una sal o éster de ácido carboxílico del mismo.

10 15. Un método según la reivindicación 14, caracterizado porque el compuesto aromático es ácido 2,3,4 trihidroxibenzoico.

16. Un método según la reivindicación 14, caracterizado porque el compuesto aromático es ácido 3,4,5 trihidroxibenzoico (ácido gálico).

15 17. Un método según la reivindicación 14, caracterizado porque el compuesto aromático es galato de propilo.

18. Un método según la reivindicación 14, caracterizado porque el compuesto aromático es ácido 2,4,6 trihidroxibenzoico.

20 19. Un método según la reivindicación 14, caracterizado porque el compuesto aromático es 2,4,6 trihidroxi benzaldehído.

25 20. Un método según la reivindicación 14, caracterizado porque el compuesto aromático es 2,3,4 trihidroxia cetofenona.

21. Un método según la reivindicación 14, caracterizado porque el compuesto aromático es 2,4,6 trihidroxia cetofenona.

30 22. Un método según la reivindicación 14, caracterizado porque el compuesto aromático es un hidrato de --

1 tetrahidroxi-p-quinona.

23. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el compuesto aromático es un producto obtenido por oxidación en solución alcalina de un compuesto monocíclico de 6 miembros en el anillo que contiene por lo menos tres grupos hidroxilo y por lo menos otro grupo sustituido en el anillo.

24. Un método según la reivindicación 23, caracterizado porque el compuesto aromático es una sal de oxidación amónica del ácido gálico.

25. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el compuesto aromático es un compuesto aromático heterocíclico de 6 miembros en el anillo que contiene 2 átomos de nitrógeno dentro del anillo, y por lo menos tres grupos hidroxilo como sustituyentes en el anillo.

26. Un método según la reivindicación 25, caracterizado porque el compuesto aromático es 2,4,6 tri-hidroxipirimidina (ácido barbitúrico).

27. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el compuesto aromático es un hidrocarburo aromático policíclico que contiene por lo menos tres grupos hidroxilo sustituidos en un solo anillo de 6 miembros.

28. Un método según la reivindicación 27, caracterizado porque el compuesto aromático es purpurogalina.

29. Un método según la reivindicación 27, caracterizado porque el compuesto aromático es 1,2,4 tri-hidroxiantraquinona (purpurina).

30. Un método según la reivindicación 27, caracte-

1 rizado porque el compuesto aromático es 2,4,6 tri-hidroxi-
benzofenona.

31. Un método según la reivindicación 27, caracte-
rizado porque el compuesto aromático es ácido tánico.

5 32. Un método según la reivindicación 27, caracteri-
zado porque el compuesto aromático es un tanino vegetal na-
tural.

10 33. Un método según la reivindicación 2 y cualquie-
ra de las reivindicaciones 4 a 32 caracterizado porque la -
composición de revestimiento contiene además un agente forma-
dor de película y un agente de ligadura.

34. Un método según la reivindicación 33, caracteri-
zado porque la composición de revestimiento es acuosa.

15 35. Un método según la reivindicación 34, caracte-
rizado porque el agente formador de película comprende un
poli acetato de vinilo de carácter catiónico.

36. Un método según la reivindicación 34, caracte-
rizado porque el agente formador de película comprende un -
polietilenglicol de caracter no iónico.

20 37. Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones 33 a 36 caracterizado porque el agente de ligadura -
es un silano.

25 38. Un método según cualquiera de las reivindica-
ciones 34 a 37, caracterizado porque la composición de re-
vestimiento contiene además un agente humectante.

39. Un método según la reivindicación 3 y cualquie-
ra de las reivindicaciones 7 a 32, caracterizado porque el -
compuesto aromático se disuelve en un material portador lí-
quido que es un disolvente no-acuoso.

30 40. Un método según cualquiera de las reivindica-

1

ciones anteriores, caracterizado porque además se aplica - un revestimiento protector a las fibras de vidrio después de haber sido revestidas con dicha composición de revestimiento.

5

41. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN METODO PARA LA PRODUCCION DE FIBRAS DE VIDRIO PARA SU APLICACION EN PRODUCTOS CEMENTOSOS.

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y cinco páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

15

Madrid, 3 de Julio de 1.974

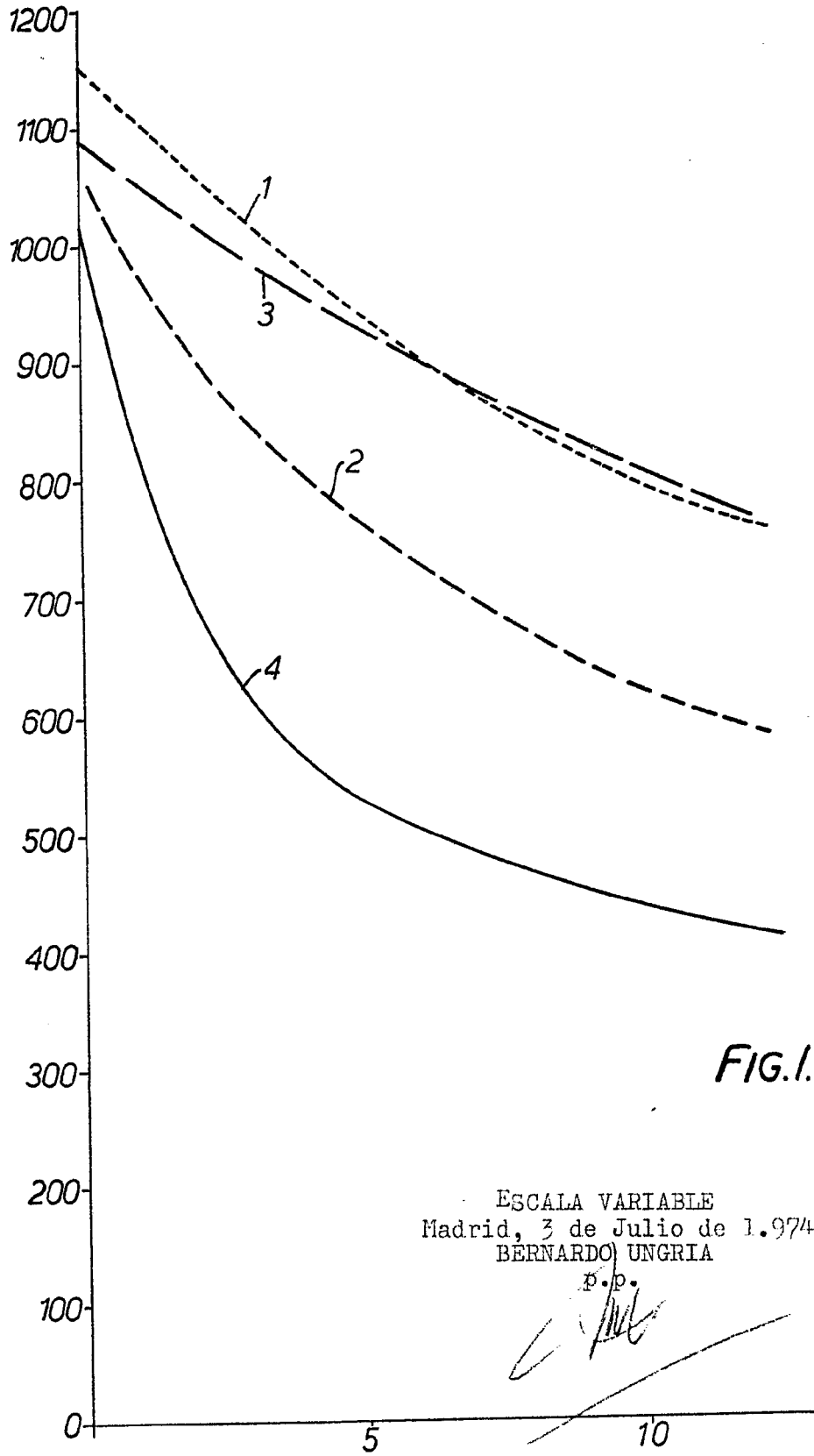
BERNARDO UNGRIA



20

25

30



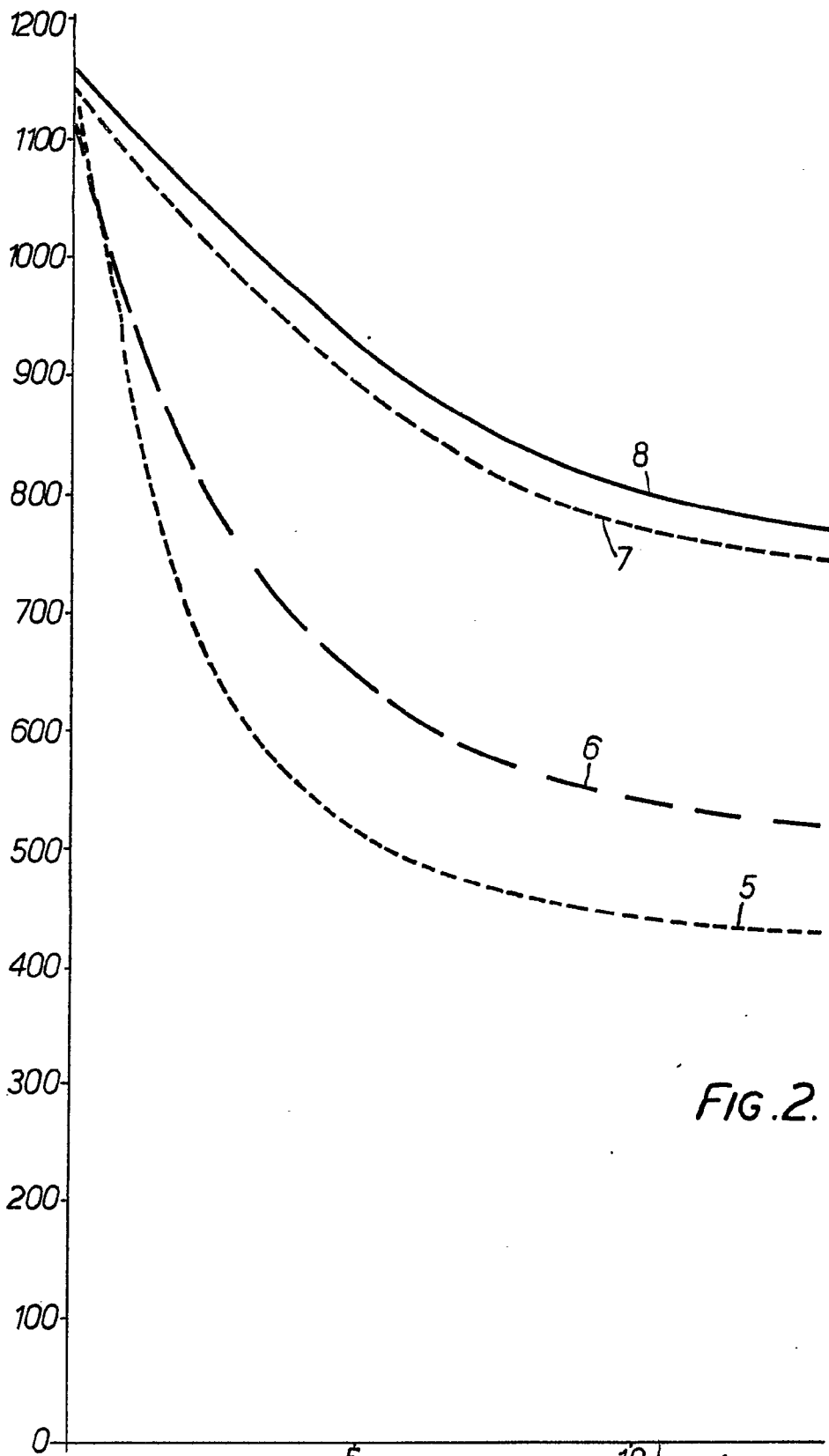


FIG. 2.

10/
ESCALA VARIABLE
Madrid, 3 de Julio de 1.974
BERNARDO ANGRIA
P.M.

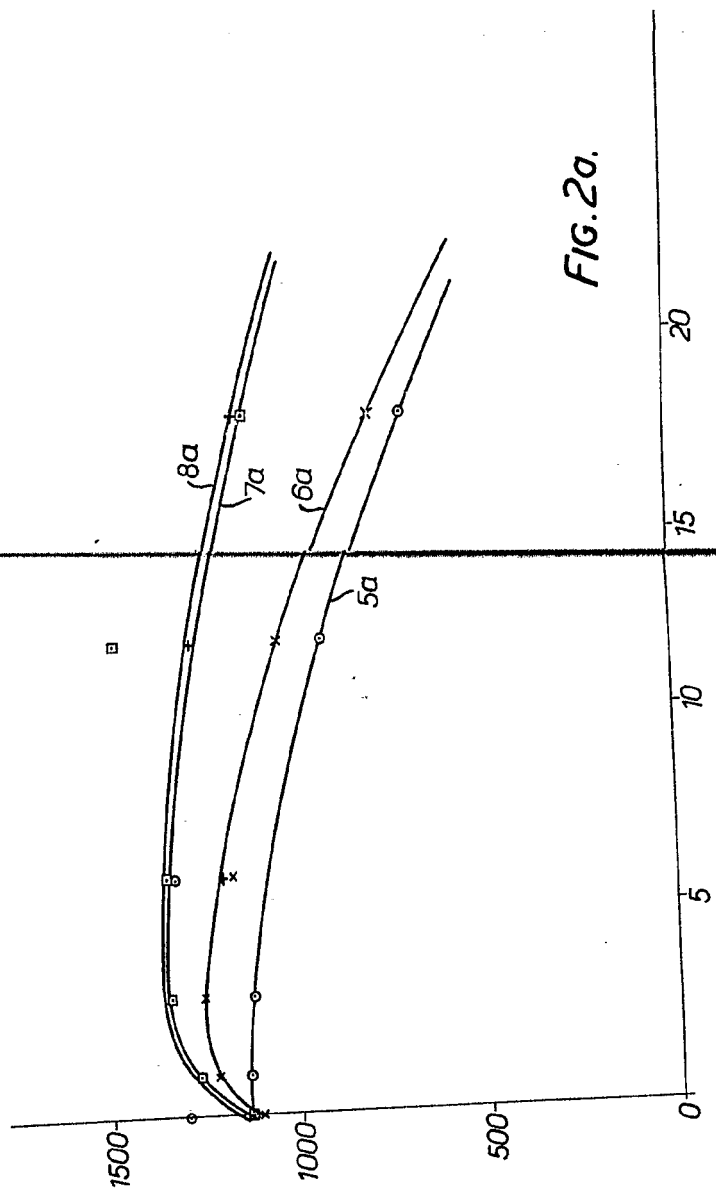
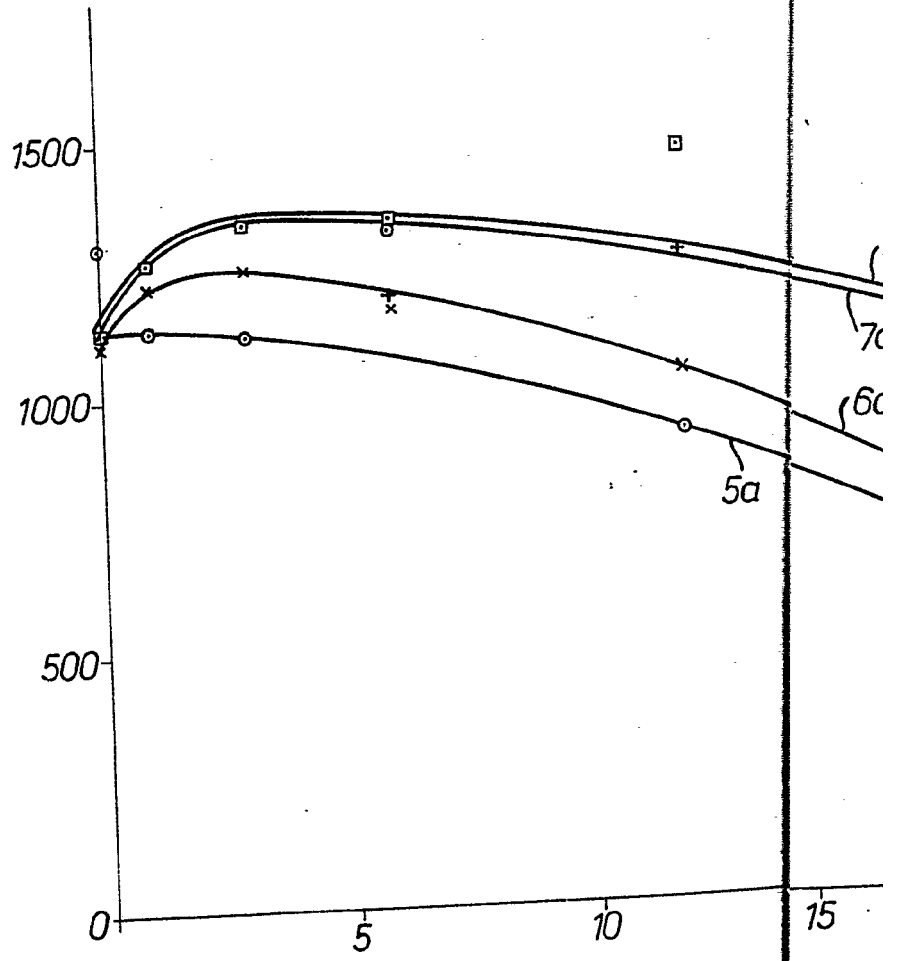


FIG. 2a.

ESCAIA VARIABLE
Madrid, 3 de Julio de 1.974
BERNARDO INGRIA
P.F.



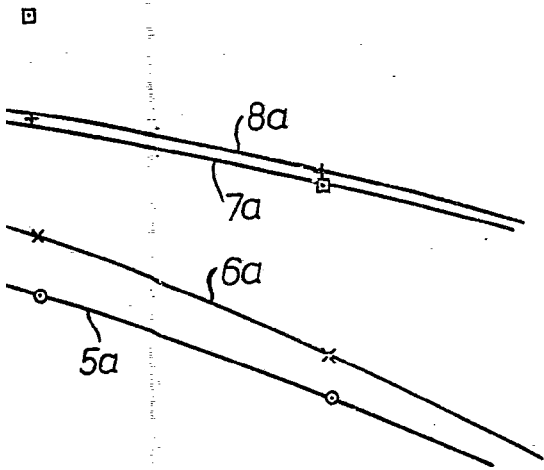
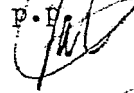


FIG.2a.

15

20

ESCALA VARIABLE
Madrid, 3 de Julio de 1.974
BERNARDO UNGRIA

P. P. 

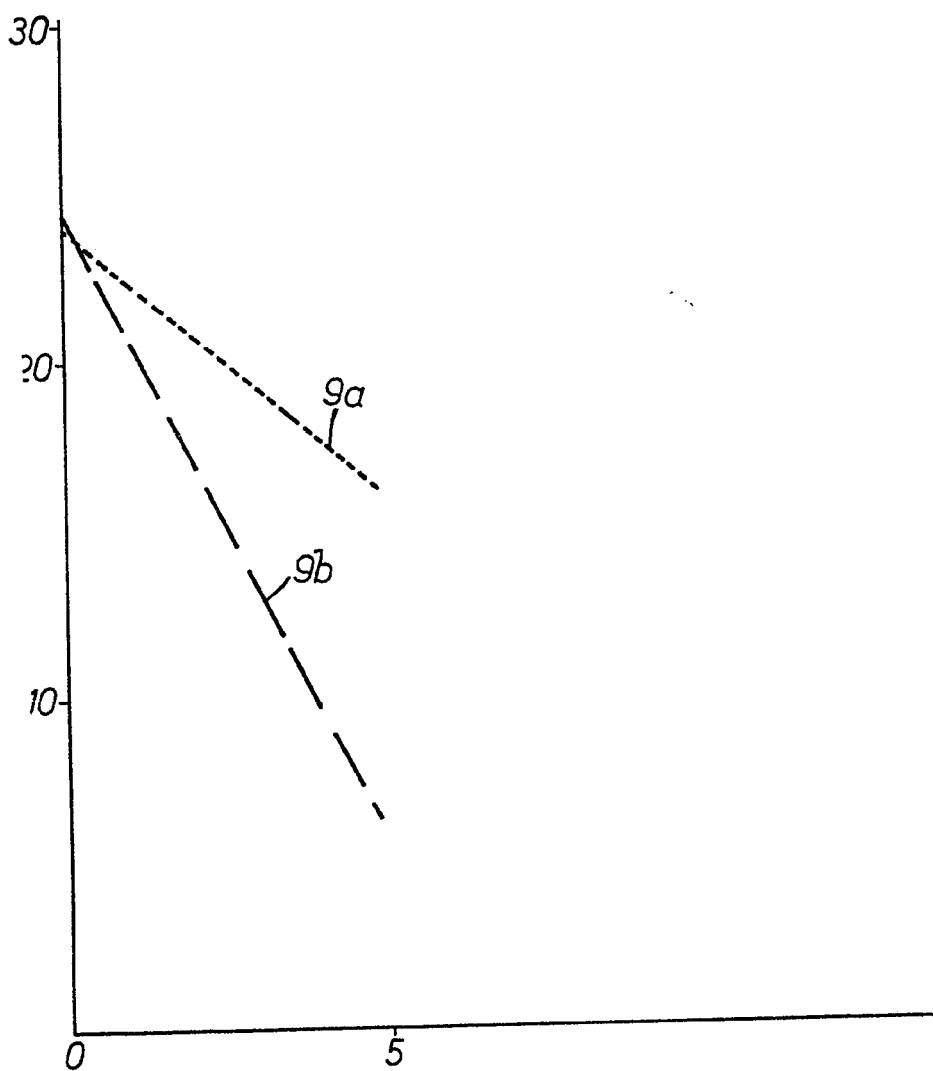
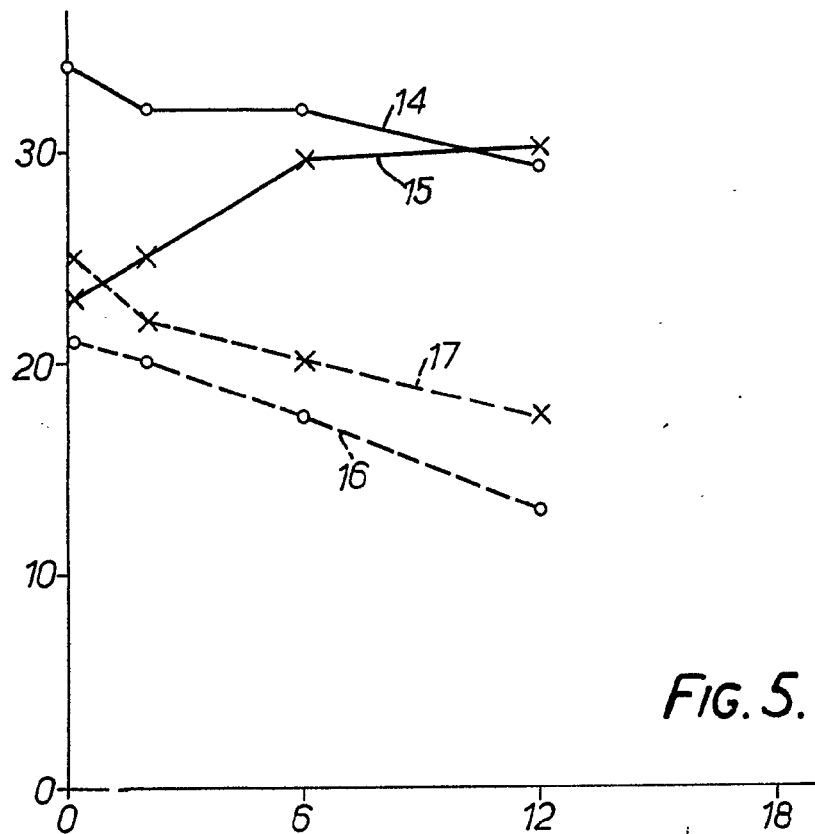
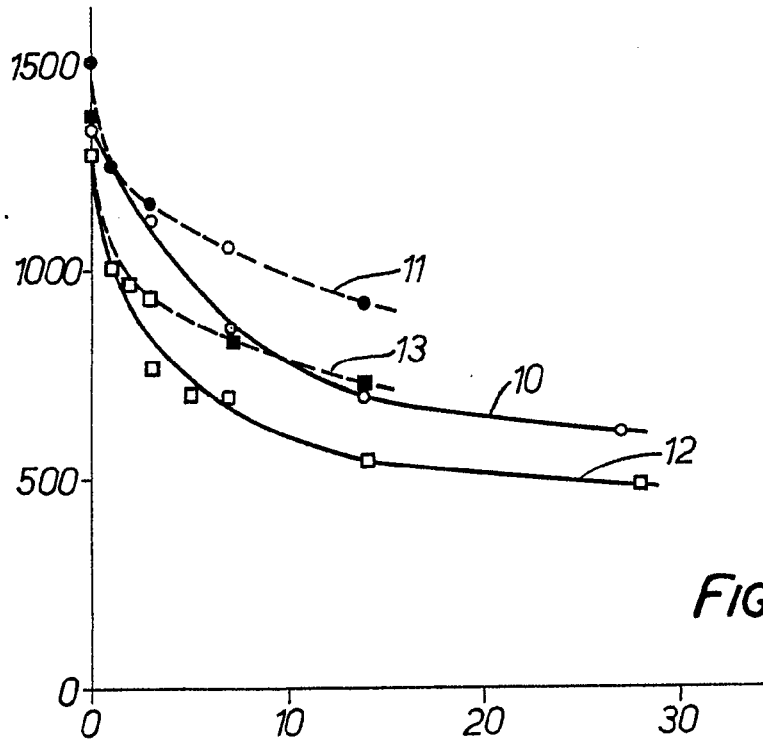


FIG. 3.

ESCALA VARIABLE
Madrid, 3 de Julio de 1.974
BERNARDO UNGRIA

P.P.



ESCALA VARIABLE
Madrid, 3 de Julio de 1.974
BERNARDO UNGRIA

[Handwritten signature]

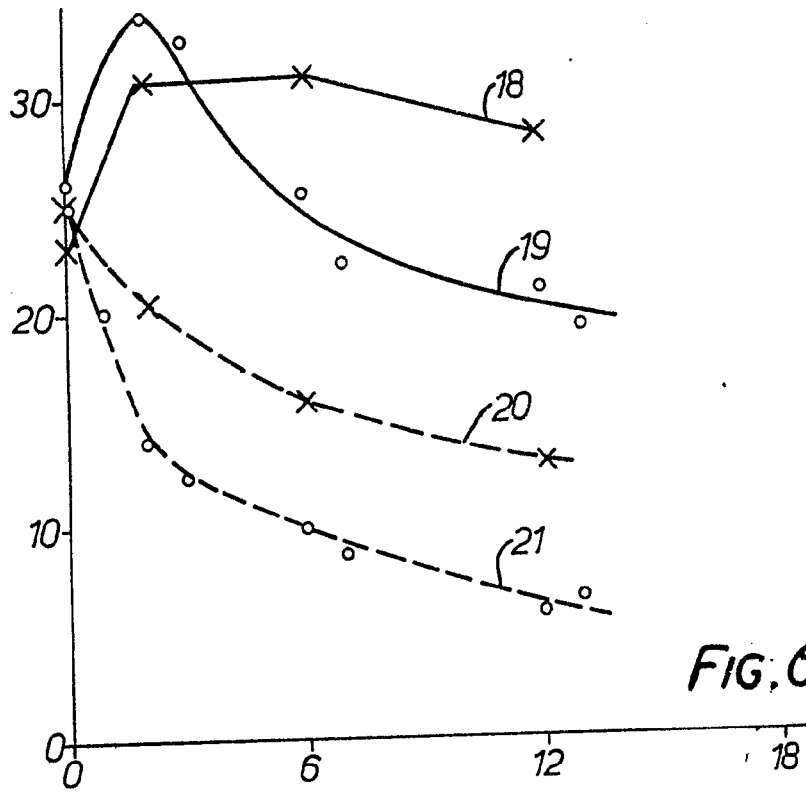


FIG. 6.

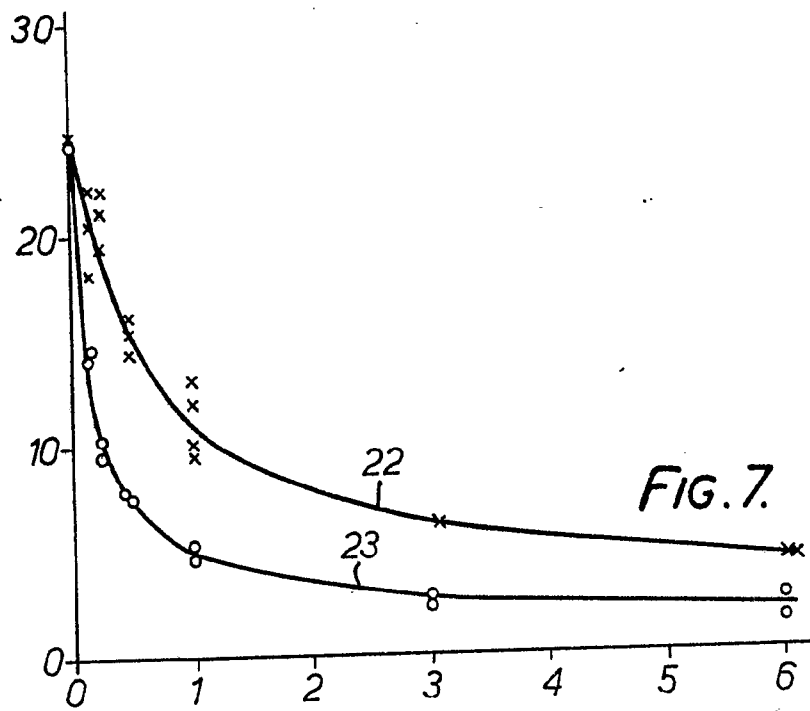


FIG. 7.

ESCALA VARIABLE
Madrid, 3 de Julio de 1.974
BERNARDO UNGRIA
P. *[Signature]*